

Введение Процессы термической деструкции полибутадиена волновали исследователей начиная с 30-х годов двадцатого века. Установлено, что при пиролизе цис-полибу-тадиена в изотермическом режиме [1] выход мономера и циклического димера (ви-нилциклогексена) в интервале температур 280-380°C составляет 15 и 14,1% соответственно от общего содержания летучих. В динамическом режиме нагревания процесс термического распада полибутадиена протекает в две стадии с двумя максимумами выделения летучих [2]. По хроматографическим данным выделение бутадиена и ви-нилциклогексена происходит только на первой стадии термического распада. Кинетические особенности термодеструкции полибутадиена при температуре 450 - 530°C в среде азота были изучены в работе [3], была рассчитана энергия активации выделения винилциклогексена равная 157 кДж/моль. В работе [4] были изучены процессы термодеструкции полибутадиена, вулканизированного серосодержащими ускорителями вулканизации: N-трет-бутилбензотиазолил-2-сульфенамидом, N-цикло-гексилбензотиазолил-2-сульфенамидом и тетраметиурам-дисульфидом. Установлено, что в продуктах пиролиза содержится тиофен, 2-метилтиофен, 3-метилтиофен, сероуглерод и преимущественно бензотиазол, отрывающийся от полимерной цепи. Экспериментальная часть

Процесс термодеструкции полибутадиена проводили в цилиндрическом реакторе, описанном в статьях [5, 6]. Эксперимент проводили в воздушной среде и в среде углекислого газа. Температура процесса варьировалась от 400 до 600°C. Время термообработки до 60 минут. Обсуждение результатов В процессе термодеструкции получают три фракции: газ, жидкая фракция, твёрдая фракция (пирокарбон). Доля жидкой фракции, выделяющейся в процессе термодеструкции во всех представленных газовых средах составляет в среднем от 0,01 до 0,10 % от массы полимера, что лежит в пределах статистической ошибки эксперимента и поэтому не рассматривалось. Рассматривая кинетические особенности термодеструкции полибутадиена, можно отметить, что применение углекислого газа существенно ускоряет (в 2,13 раза) процессы термодеструкции, увеличивая глубины переработки (рис. 1 и 2). Рис. 1 - Доля газа и скорость его выделения при термодеструкции вулканизата на основе полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 400 °C Так как размер образца относительно мал (5х6х8 мм), получающиеся зависимости относятся преимущественно к единичной частице полимера. Рис. 2 - Доля газа и скорость его выделения при термо деструкции вулканизата на основе полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 500 °C Установлено, что процессы термодеструкции в частице каучука завершаются на 15-20-ой минуте процесса. При увеличении температуры существенно возрастает скорость реакций, связанных с образованием циклополимера и пирокарбона (рис. 1 -3). Рис. 3 - Доля газа и скорость его выделения при термодеструкции вулканизата на основе

полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 600 °С. При оценке констант скоростей разложения каучука применялось уравнение вида: $W = k C^n$ где C – доля не разложившегося каучука, %; k – константа скорости, мин⁻¹, n – показатель степени в уравнении. Установлено, что порядок скорости реакции лежит в пределах 1,27 - 1,49. Константы скорости варьируются в пределах 0,082 - 7,103 мин⁻¹. Скорость процессов деполимеризации (образования газовой фракции) существенно не растет с увеличением температуры, энергия активации которого лежит в диапазоне 12,3 - 53,4 кДж/моль. Рис. 4 - Доля конденсированной части (каучук + техуглерод) и скорость её выделения при термодеструкции вулканизата на основе полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 600 °С. Скорость образования циклополимера существенно растет с увеличением температуры, энергия активации которого лежит в диапазоне 201,8 - 264,7 кДж/моль. Полученные данные свидетельствуют о необходимости рассмотрения термодеструкции вулканизатов полибутадиенов, применительно к их переработке. Выводы. При рассмотрении кинетических особенностей термодеструкции полибутадиена в газовой среде воздуха, аргона и углекислого газа установлено, что повышение температур увеличивает скорость процесса циклизации каучука и приводит к образованию пирокарбона. Необходимое и достаточное время пребывания частицы каучука в реакционной среде составляет 20 минут. Рекомендуемый диапазон температур переработки лежит в пределах 500-600°С. В виду сложности процесса термодеструкции полибутадиена необходимы исследования их резин.